

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-240017

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
 B29C 55/12
 C08F 8/32
 // B29K 79:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 05-026939

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 16.02.1993

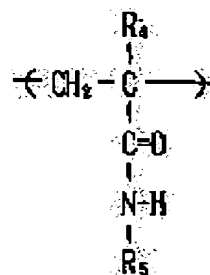
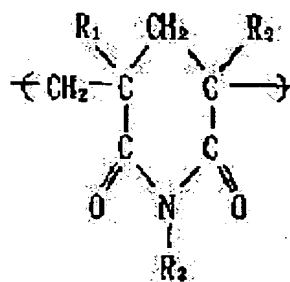
(72)Inventor : NISHIYAMA MASAO
 TANAKA SHOICHI
 ZUSHI KAZUO

(54) HIGH-STRENGTH, HEAT-RESISTANT FILM OR SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film or sheet having high elongation at break, high strength and excellent heat resistance by stretching a film or sheet of a specified polyglutarimide resin at a specified draw ration.

CONSTITUTION: This film or sheet is obtained by stretching 0.2 -to 5.0-fold a film or sheet of polyglutarimide resin having at least 20wt.% structural units of formula I and at most 20wt.% structural units of formula II. In the formulas I and II, R₁, R₂ and R₄ are each H, a 1-4C hydrocarbon group, cycloalkyl, an aromatic group such as benzyl, phenyl or naphthyl, or a heterocyclic compound. The polyglutarimide resin is synthesized by the reaction of an acrylic resin produced from methyl methacrylate as the principal raw material with ammonia or a primary amine, and the proportion of the structural units of formula I to those of formula II can be adjusted by appropriately varying the amount of the ammonia or primary amine, the reaction temperature, the reaction pressure, the reaction time, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240017

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E Z	9267-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
C 0 8 F 8/32	M H D	7308-4 J		
// B 2 9 K 79:00				
B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-26939

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月16日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

(72)発明者 西山 昌男

大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

(72)発明者 田中 章一

大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

(72)発明者 関司 和夫

大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内

(54)【発明の名称】 高強度、耐熱性フィルムまたはシート

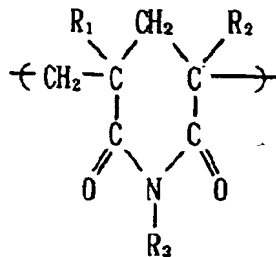
(57)【要約】

【目的】光線透過性、耐熱性等の本来優れた性質を保持しつつ、更に、引張強度、破断伸び等も優れたポリグルタルイミド樹脂製フィルムまたはシートを得る。

【構成】特定割合の構成単位からなるポリグルタルイミド樹脂製フィルムまたはシートを、特定の延伸倍率範囲で一軸または二軸方向に延伸する。

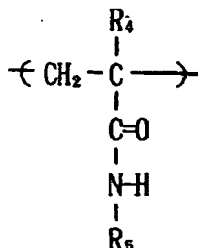
【特許請求の範囲】

【請求項1】式 (I) の構造単位が20重量%以上、式 (II) の構造単位が20重量%以下であるポリグルタル *



式(I)

【化2】



式(II)

(ここで、 R_1, R_2, R_3 は水素原子及び/又は炭素数1～4の炭化水素、 R_4, R_5 は水素及び/又は炭素数1～12の炭化水素基、シクロアルキル基、ベンジル、フェニル、ナフチル等の芳香族基及びヘテロ環化合物である。) からなるフィルムまたはシートを、1.2～5.0倍の範囲に延伸して得られるフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、破断伸びの大きい、高強度及び耐熱性の優れたポリグルタルイミド製フィルムまたはシートに関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】ポリグルタルイミド樹脂は、透明性、剛性、耐熱性等に優れた樹脂として知られており、この樹脂の特性を生かしたフィルム或いはシートの製造が望まれている。しかし、よく知られているように、ポリグルタルイミド樹脂の破断伸び、衝撃強度は、極端に低く、押出成形等により成形したフィルム、シートは、手荒く取り扱おうと破断してしまう等、実用に耐えないものである。

【0003】上記のポリグルタルイミド樹脂の欠点を改良する方法として、特開昭55-80459号公報、特開昭58-83055号公報、特開昭60-202139号公報等には、ゴム成分或いは耐衝撃性樹脂をブレンドする方法が開示されている。これらの方法によってある程度破断伸び及び衝撃強度は改善されるが、充分ではなく、寧ろ、ポリグルタルイミド樹脂の特徴である透明性、剛性或いは耐熱性が低下する等の問題があり、実用性の高いポリグルタルイミド樹脂製フィルムまたはシートの製造は困難であるとされている。

* イミド樹脂

【化1】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリグルタルイミド樹脂の透明性、剛性、耐熱性等の特性を低下させることなく、且つ、破断伸びの大きい柔軟性に優れた実用性の高いフィルムまたはシートを得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、延伸することにより物性が改良された、ポリグルタルイミド製フィルムまたはシートに関する。即ち、本発明は、式 (I) の構造単位が20重量%以上、式 (II) の構造単位が20重量%以下であるポリグルタルイミド樹脂からなるフィルムまたはシートを、1.2～5.0倍の範囲に延伸して得られるフィルムまたはシートに関する。

【0006】一般に、結晶性樹脂では延伸法により性質が改良されることが良く知られているが、非晶性樹脂では延伸による改良効果は殆どないとされている。ポリグルタルイミド樹脂は非晶性であり、従来、延伸法による特性改良の研究は殆どされていない。ところが、本願に特定した構造のポリグルタルイミド樹脂の、延伸法による特性改良を詳細に検討したところ、特定の延伸倍率範囲において延伸することにより、ポリグルタルイミド樹脂本来の透明性等の物性及びガラス転移温度等を低下させることなく、引張伸び等の柔軟性を向上させ得ることを見出し、本発明に到達した。

【0007】本発明のフィルムまたはシートは、メタクリル酸メチルを主原料とするアクリル系樹脂とアンモニアまたは一級アミンとの反応により合成されるポリグルタルイミド樹脂であって、式 (I) の構造単位が20重量%以上、好ましくは30重量%以上であり、式 (II) の

構造単位が20重量%以下、好ましくは10重量%以下である該樹脂を、押出成形、キャスト成形或いはプレス成形等の成形方法によって製造したフィルムまたはシートを特定倍率延伸することにより製造される。式(I)及び式(II)の構造単位の含有割合は、アンモニアまたは一級アミンの量、反応温度、反応圧力、反応時間等を適宜変動することにより調整できる。式(I)及び式(II)の構造は、それぞれブロック状に配列していてもよく、また、ランダムに配列していてもよい。また、ポリグルタルイミド樹脂中に含有される式(I)及び式(II)の構造

単位の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ によって定量できる。
 【0008】式(I)の構造単位が20重量%未満であると、樹脂本来の引張強度、ガラス転移温度等が低いばかりでなく、押出成形の際のフィルムの巻き取り或いはシートの引き取りが困難となり好ましくない。一方、式(II)の構造単位が20重量%を越えると、破断伸びの値が小さく、押出成形によるフィルムまたはシートの製造が困難となり、更に、延伸操作も困難となるため好ましくない。本発明のフィルムまたはシートの製造には、数平均分子量10000以上、好ましくは20000以上

のポリグルタルイミド樹脂が使用される。数平均分子量が10000未満のポリグルタルイミド樹脂では、引張強度、耐熱性等が劣るため好ましくない。
 【0009】本発明のポリグルタルイミド樹脂は、式(I)及び式(II)の構造のみからなる場合もあるし、それ以外の構造部分を含む場合もある。ポリグルタルイミド樹脂中、式(I)及び式(II)の構造以外の部分は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、 α -ブチルメタクリレート等のメタクリルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 α -ブチルアクリレート等のアクリルエステル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリルアミド、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド、スチレン、アルキルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の化合物が反応したものからなる。更に、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤及び滑剤等を添加することができる。耐候性の改良には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤を0.005~3重量%

程度添加すれば有効である。
 【0010】本発明のフィルムまたはシートは、前述のポリグルタルイミド樹脂からなる未延伸のフィルムまたはシートを、一軸或いは二軸方向に1.2~5.0倍、好ましくは1.5~3.0倍の範囲に延伸することにより得られる。延伸の方法は特に限定されるものではなく、テンター方式、インフレーション方式、プレス方式などの方法により、延伸可能な温度に加熱し、その温度雰囲気下で最適の延伸速度の範囲で実施される。延伸倍率が1.2倍未満の場合は、引張り強度や破断伸びが殆ど改善されないため好ましくなく、5.0倍を越える場

合は、均一な延伸ができず、破断伸びのバラツキが大となり、延伸時にフィルムやシートの破断が頻繁に起こるため好ましくない。また、二軸方向に延伸する場合は、縦、横の延伸倍率がほぼ同じであるものが実用上好ましい。

【0011】本発明において、延伸はフィルム又はシートの厚さが3 μm ~10mmの範囲のものに適用可能であるが、通常は20 μm ~2mm程度ものが好ましい。厚さが3 μm 未満のフィルムでは、延伸中にフィルムの破断を生じ易く、また、10mmを越えるシートでは、シートの内部まで延伸のための適正温度に達するのに長時間を要し、生産性が低下するため好ましくない。

【0012】

【発明の効果】特定の構造単位からなるポリグルタルイミド樹脂を、特定の延伸倍率範囲に延伸することにより、本発明のポリグルタルイミド樹脂製フィルムまたはシートは、ポリグルタルイミド樹脂が本来有する優れた光線透過性、耐熱性等を損なうことなく、破断伸び等の柔軟性が大幅に改良され、また、元々優れている引張強度も更に向上する。

【0013】以下に実施例及び比較例によって本発明を詳しく説明する。

【実施例】実施例及び比較例中に示したポリグルタルイミド樹脂中に含有される式(I)及び式(II)の構造単位の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した。ガラス転移温度はパーキンエルマー社製の差動走査熱量計DSC-2C型を用い、試料量10mg、窒素雰囲気下、20 $^{\circ}\text{C}$ /分の昇温速度で測定した。ガラス転移温度はDSC曲線に基づき接線法で求めた転移開始温度で示した。引張強度及び破断伸びはフィルム或いはシートから切り出した試験片(押出方向に平行にサンプリング)を用い、ASTM D638に準じて測定した。光線透過率はフィルムまたはシートから切り出した試験片を用い、ASTM D1003に準じて測定した。また、延伸倍率は、23 $^{\circ}\text{C}$ の温度で試験片に50mm長さの直線を記入し、延伸後、記入した直線の長さ(Lmm)を23 $^{\circ}\text{C}$ の温度でスケールによって読み取り、次式により求めた。

延伸倍率(倍) = $L/50$

【0014】実施例1~7及び比較例1~4

メタクリル樹脂(メチルメタクリレート99重量%、メチルアクリレート1重量%の共重合体、数平均分子量は約5000)2.50kgとメチルアミン1.55kg(40重量%メタノール溶液)及びトルエン2.50kgを、室温で攪拌機の付いたオートクレーブに投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら210 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、同温度で反応させ、反応時間を変えることにより、表1に示した割合の構造単位からなるポリグルタルイミド樹脂を合成した。この樹脂を精製した後、シリンダー径15mmの押出機を用い230 $^{\circ}\text{C}$ の温度でこの樹脂を押出し、厚さ約50 μm の未延伸フィルムを成形した。テン

ター式延伸試験機を用いて、上記未延伸フィルムを表1の延伸温度、延伸倍率の条件で押出方向に延伸し、各種延伸倍率のフィルムを得た。この延伸フィルムのガラス転移温度、引張強度、破断伸び及び光線透過率を測定し*

*た。結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

表1

実施例又は比較例	式(I)の割合 (重量%)	式(II)の割合 (重量%)	延伸温度 (°C)	延伸倍率 (%)	ガラス転移温度 (°C)	引張強度 (kgf/cm ²)	破断伸び (%)	光線透過率 (%)
実施例1	78	4	160	1.5	152	1045	38.6	93
" 2	"	"	"	2.0	"	1073	60.8	"
" 3	"	"	"	3.0	"	1017	45.2	"
比較例1	"	"	—	未延伸	"	728	4.8	"
" 2	"	"	160	1.1	"	768	4.9	"
" 3	"	"	"	6.0	"	亀裂が入り測定不能		
実施例4	92	1	200	2.0	170	1100	25.8	"
" 5	41	4	140	1.5	138	1051	22.2	"
" 6	"	"	155	2.0	"	1002	93.1	"
" 7	32	6	140	3.5	129	861	23.0	"
比較例4	15	10	"	2.0	123	747	4.5	"

【0016】表1の結果から明らかな通り、ポリグルタリイミド樹脂が本来有する優れた光線透過性はそのままに、各実施例では破断伸びが大幅に改良されていることが分かる。また、引張強度は元々優れているが、それもありかなり大きく向上している。

【0017】実施例8及び比較例5

メタクリル樹脂（メチルメタクリレート95重量%、メチルアクリレート5重量%の共重合体、数平均分子量は約50000）2.00kgとシクロヘキシルアミン2.38kgとを、室温で攪拌機の付いたオートクレーブに投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら230℃まで昇温し、同温度で反応させ、反応時間を変えることによ

り、表2に示した割合の構造単位からなるポリグルタリイミド樹脂を合成した。この樹脂を精製した後、シリンダー径15mmの押出機を用い270℃の温度でこの樹脂を押出し、厚さ約1mmの未延伸シートを成形した。テンター式延伸試験機を用いて、上記未延伸シートを表2の延伸温度、延伸倍率の条件で押出方向に延伸し、1分後、押出方向と直角の方向に更に延伸して逐次延伸シートを作製した。これらの延伸シートのガラス転移温度、引張強度、破断伸びを測定した。結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

表2

実施例又は比較例	式(I)の割合 (重量%)	式(II)の割合 (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 *(%)	ガラス転移温度 (℃)	引張強度 (kgf/cm ²)	破断伸び (%)
実施例8	79	10	195	2.0	178	1090	25.0
比較例5	35	25	"	"	127	660	3.1

*シートの押出方向の延伸、その方向と直角方向の延伸ともに2.0倍

【0019】表2の結果から明らかな通り、実施例8では破断伸びが大幅に改良されていることが分かる。また、引張強度は元々優れているが、それとかなり大きく向上している。

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月17日

※【補正内容】

【手続補正1】

【0018】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

※

実施例	式(I)の割合 (重量%)	式(II)の割合 (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率* (%)	ガラス転移温度 (℃)	引張強度 (kgf/cm ²)	破断伸び (%)
実施例8	79	10	195	2.0	178	1090	25.0

*シートの押出方向の延伸、その方向と直角方向の延伸ともに2.0倍

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例8

メタクリル樹脂（メチルメタクリレート95重量%、メチルアクリレート5重量%の共重合体、数平均分子量は約50000）2.00kgとシクロヘキシルアミン2.38kgとを、室温で攪拌機の付いたオートクレ-

ブに投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら230℃まで昇温し、同温度で反応させ、反応時間を変えることにより、表2に示した割合の構造単位からなるポリグルタリイミド樹脂を合成した。この樹脂を精製した後、シリンダー径15mmの押出機を用い270℃の温度でこの樹脂を押出し、厚さ約1mmの未延伸シートを成形した。テンター式延伸試験機を用いて、上記未延伸シートを表2の延伸温度、延伸倍率の条件で押出方向に延伸し、1分後、押出方向と直角の方向に更に延伸して逐次延伸シートを作製した。この延伸シートのガラス転移温度、引張強度、破断伸びを測定した。結果を表2に示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.